

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-351614

(43)Date of publication of application : 21.12.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/62

H01M 4/66

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-165392

(71)Applicant : FDK CORP

(22)Date of filing : 02.06.2000

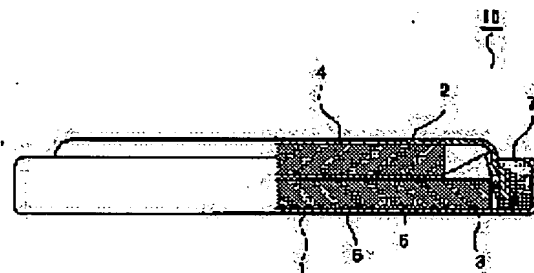
(72)Inventor : INOUE KIYOSHIOU
FUJII SHINZO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain high energy density, long life and improved safety in a lithium secondary battery.

SOLUTION: The lithium secondary battery 10 comprises a positive electrode 4 having a positive electrode active material which is provided through a separator 6, a negative electrode 5 having a negative electrode active material and an electrolyte. In this, the negative electrode or the negative electrode current collector contains a substance which compensates the capacity deterioration of the negative electrode active material. This substance is a mixture of an amorphous substance which does not react with lithium and a substance which reacts with lithium. As an amorphous substance which does not react with lithium, silicon dioxide is preferable and as a substance which reacts with lithium, silver, aluminum, silicon or the like are preferable. With the above structure, a lithium secondary battery is realized which has an excellent charge and discharge cycle and high energy density as well as superior safety.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 ✓

特開2001-351614

(P2001-351614A)

(43)公開日 平成13年12月21日(2001.12.21)

| (51)Int.Cl. | 識別記号 | F I | テーマコード(参考) |
|-------------|-------|---------|-------------|
| H 0 1 M | 4/02 | H 0 1 M | D 5 H 0 1 7 |
| | 4/62 | | Z 5 H 0 2 9 |
| | 4/66 | | A 5 H 0 5 0 |
| | 10/40 | 10/40 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願2000-165392(P2000-165392)

(22)出願日 平成12年6月2日(2000.6.2)

(71)出願人 000237721

エフ・ディー・ケイ株式会社
東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 井上 恭司郎

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 藤井 信三

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(74)代理人 100067046

弁理士 尾股 行雄

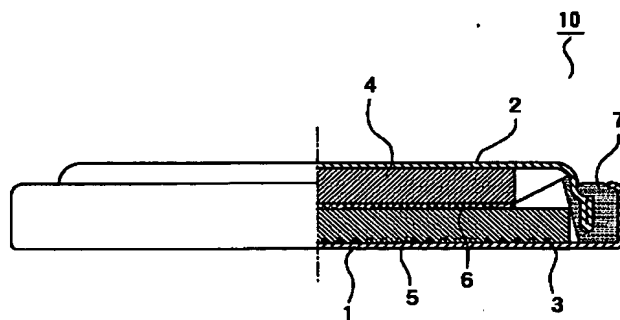
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 リチウム二次電池における高エネルギー密度化と長寿命化と安全性の向上を図る。

【解決手段】 セパレータ6を介して配設された正極活物質を備えた正極4と負極活物質を備えた負極5と、電解質とで構成されるリチウム二次電池10である。ここで、前記負極、または負極集電体は負極活物質の容量劣化を補償する物質を含んでいる。この物質はリチウムと反応しない非晶質物質とリチウムと反応する物質の混合物であり、リチウムと反応しない非晶質物質としては二酸化珪素が、また、リチウムと反応する物質としては銀、アルミニウム、珪素等が好適である。上記構成により、充放電サイクルに優れ、且つ、高エネルギー密度で安全性に優れたリチウム二次電池が実現できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セパレータを介して配設された正極活物質を備えた正極と負極活物質を備えた負極と、電解質とを有するリチウム二次電池において、前記負極、または負極集電体が負極活物質の容量劣化を補償する物質を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記容量劣化を補償する物質は、リチウムと反応しない非晶質物質とリチウムと反応する物質の混合物であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記リチウムと反応しない非晶質物質が二酸化珪素であり、また、前記リチウムと反応する物質が銀、アルミニウム、または、珪素であることを特徴とする請求項2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記混合物はスパッタ法を用いて作製されることを特徴とする請求項2または請求項3に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、二次電池の電極活物質に関し、特に、充放電エネルギーが大きく、サイクル寿命に優れ、且つ、高い安全性を有するリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、非水電解液二次電池の正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_3 等の金属カルコゲン化合物や MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 等の単純酸化物、あるいは LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム含有金属酸化物等が提案されている。また、負極材料としては、リチウム金属やリチウムを吸蔵・放出できるAlを始めとした合金系、あるいは層間にLiイオンを吸蔵する炭素系材料等の錫酸化物を吸蔵物質とした材料等が提案されてきており、それらの内の一部は既に実用化されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記した負極材料においては、リチウム金属以外の材料の内、特に高容量化が期待できる合金系を使用した場合は、充放電時におけるリチウムの利用効率が低く、かつ、充放電サイクル時に電極材料にクラックなどが生じ易いこと等の問題を有しており、これが電池のサイクル寿命を著しく短くする要因となっていた。

【0004】 また、前記の内、炭素材を始めとするリチウム層間化合物を用いた場合は、過充電や過放電の際に結晶構造が崩壊されることが、リチウムの吸蔵・放出時の不可逆物質の生成に伴って活物質が劣化すること等が問題となっている。特に、リチウム金属負極の場合は、負極表面にデンドライト結晶が生成し易く、電池の安全性に問題が生じており、このため、上記負極材料におい

ては、高容量、長寿命、且つ、安全な材料は未だ実現に至っていないのが実状である。

【0005】 本発明は上記問題を解決するために成されたもので、高いエネルギー密度を有し、充放電サイクルに優れる安全性の高いリチウム二次電池を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 通常、二次電池では、充放電を繰り返し行くとサイクル劣化を生じ、電池容量が徐々に減少していくといった現象が見られるが、負極材料を以下のように工夫することによってこの問題を解決できることを見出した。

【0007】 すなわち、請求項1に記載のリチウム二次電池は、セパレータを介して配設された正極活物質を備えた正極と負極活物質を備えた負極と、電解質とを有するリチウム二次電池において、前記負極、または負極集電体が負極活物質の容量劣化を補償する物質を含むことを特徴としている。

【0008】 また、請求項2に記載のリチウム二次電池は、前記容量劣化を補償する物質は、リチウムと反応しない非晶質物質とリチウムと反応する物質の混合物であることを特徴としている。

【0009】 また、請求項3に記載のリチウム二次電池は、前記リチウムと反応しない非晶質物質が二酸化珪素であり、また、前記リチウムと反応する物質が銀、アルミニウム、または、珪素であることを特徴としている。

【0010】 また、請求項4に記載のリチウム二次電池は、前記混合物はスパッタ法を用いて作製されることを特徴としている。

【0011】 上記構成のように、充放電サイクルが進むに連れて可逆容量が増加する物質を加えることにより、サイクル劣化を抑えて安定した電池容量を維持できる二次電池を実現できる。例えば、ターゲットに非晶質の二酸化珪素を用い、そのターゲット上に銀のチップを乗せた状態で銅集電体上にスパッタすると、生成したスパッタ膜は充放電サイクルが繰り返されるに従って電池容量が増加することが分かった。その理由は明らかでないが、おそらく充放電を繰り返すことにより、スパッタ膜内部でリチウム伝導パスが増加し、充放電に利用される銀の量が増加するためと考えられる。尚、スパッタ膜の容量およびその増加比率等は、ターゲット上に乗せる銀チップの数やスパッタ時の基板温度、スパッタ雰囲気およびスパッタ後の焼成温度、焼成雰囲気によって調整することは可能である。

【0012】 また、本発明の負極材料を使用する場合、正極活物質としてはリチウムイオンを可逆的に脱挿入できる遷移金属酸化物等が使用でき、一例として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等が挙げられるが、必ずしも、これらに限定されるものではない。また、電解質としては非水電解液や高分子電解質や無機

3

固体電解質等が好ましい。通常、非水電解液は溶媒とその溶媒に溶解する塩とから構成されており、非水溶媒としては、鎖状エステル類や環状エーテル類を始めとする各種溶媒の使用が可能であり、その一例として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン等が挙げられるが、勿論これら以外のものを用いても構わない。また、電解質としては、通常使用されるものであれば良く、一例を挙げれば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等である。また、その他、固体電解質や高分子電解質、あるいは、ポリマー電解質等を用いても構わない。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、図1～図3により本発明に係るリチウム二次電池を説明する。

【0014】図1は本発明が適用されたコイン型リチウム二次電池の内部構造を示す図である。

【0015】図1に示すコイン型リチウム二次電池10において、符号1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を円板状に加工した電池ケース、符号2はこの電池ケース1と同材質で成る封口板、符号3は集電体、符号4は金属リチウム、符号5は本発明の活物質を含む合剤、6はポリプロピレン製で微孔性のセパレータ、7はポリプロピレンから成るガスケットである。因みに、このコイン型リチウム二次電池10は、厚さ5mm、直径が24mmといったサイズである。

【0016】

【実施例】本発明の活物質を評価するため、下記要領にて評価用のコイン型リチウム二次電池を作製した。

【0017】（実施例1）上記活物質は次のように作製した。まず、アルカリアルミノ珪酸塩ガラス（組成、 $\text{Na}_2\text{O}:\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{K}_2\text{O}:\text{トレース成分}=12:6:12:65:3:2\text{mol}\%$ ）を粉砕機を用いて粒径約20 μm 以下に粉砕し、この粉体を高純度アルミナ坩堝にて AgNO_3 約1.00gとガラス粉体約10gと共に300℃の電気炉中で24時間攪拌しながらイオン交換を行った。その後、固化した AgNO_3 を純水中で溶解・濾過してイオン交換された粉末を分離し、純水で洗浄して複合酸化物ガラスを作製した。

【0018】このようにして得られた複合酸化物ガラス46重量%に対し、導電材として黒鉛50重量%を、結着材としてポリテトラフルオロエチレン4重量%を各々混合し、活物質合剤を得た。この合剤の所定量を負極集電体3の上に加圧成形し、真空乾燥機を用いて120℃にて6時間減圧乾燥した。

【0019】更に、この活物質合剤に加え、非晶質の二酸化珪素のターゲット上に5mm角の銀チップを12個並べてRFパワー200W、アルゴンガス2.7Paの条件で銅箔上に厚さ約8 μm のスバッタ膜を形成し、こ

4

の銅箔上のスバッタ膜に前記合剤を打ち付けて図1に示す本発明のコイン型リチウム二次電池を組み立てた。また、電解液として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの等容積混合溶媒に LiPF_6 を溶解させた1規定溶液を使用した。

【0020】（比較例1）スバッタ膜は使用せず、実施例1と同じ活物質合剤のみを使用して同様の手順でセルを作製し、比較用のコイン型リチウム二次電池を組み立てた。

10 【0021】（比較例2）実施例1の活物質合剤は使用せず、前記スバッタ膜のみを使用して同様の手順でセルを作製し、比較用のコイン型リチウム二次電池を組み立てた。

【0022】（実施例2）実施例1で用いた前記アルカリアルミノ珪酸塩ガラスの代わりにアルカリアルミノボロケイ酸塩ガラス（組成、 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3=15:16:64:5\text{mol}\%$ ）を、また、スバッタ用のチップとして珪素を用い、それ以外は実施例1と同様の手順でセルを作製し、本発明のコイン型リチウム二次電池を組み立てた。

20 【0023】（比較例3）スバッタ膜は使用せず、実施例2と同じ活物質合剤のみを使用して同様の手順でセルを作製し、コイン型リチウム二次電池を組み立てた。

【0024】（比較例4）実施例2の活物質合剤は使用せず、実施例2のスバッタ膜のみを使用して同様の手順でセルを作製し、比較用のコイン型リチウム二次電池を組み立てた。

【0025】以上、作製した実施例1、2および比較例1～4におけるコイン型リチウム二次電池を室温にて約1週間エージングした後、充放電サイクル試験を行い、各々電池の容量特性を調査し、その結果を図2、図3に示した。充放電試験は、電流を0.2mA/cm²、充電終止電圧を2.0V、放電終止電圧を0.005Vとして行った。尚、実施したサイクル数は何れの場合も20回とした。ここで、図2の特性Aは実施例1、特性Bは比較例1、特性Cは比較例2を示し、図3の特性Dは実施例2、特性Eは比較例3、特性Fは比較例4を示している。

40 【0026】これら、図2、3によれば、充放電サイクルの進行に伴い電池容量が劣化していく活物質（特性B、特性Eがこれに相当）に、その劣化に対処する物質（特性C、特性Fがこれに相当）を加えることにより、サイクル劣化の無い安定した特性（特性A、特性Dがこれに相当）を有する電池を作製できることがわかる。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のリチウム二次電池によれば、充放電サイクルが進むに連れて可逆容量が増加する物質を負極材料に加えることにより、充放電サイクルに優れ、且つ、高エネルギー密度で安全性に優れるリチウム二次電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明が適用されたコイン型リチウム二次電池の内部構造を示す図である。

【図2】電池の充放電サイクル特性を示す図である。

【図3】図2とは別の電池の充放電サイクル特性を示す図である。

【符号の説明】

1 電池ケース

2 封口板

3 集電体

4 金属リチウム

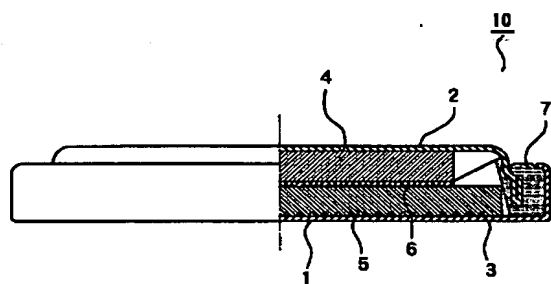
5 活物質合剤

6 セパレータ

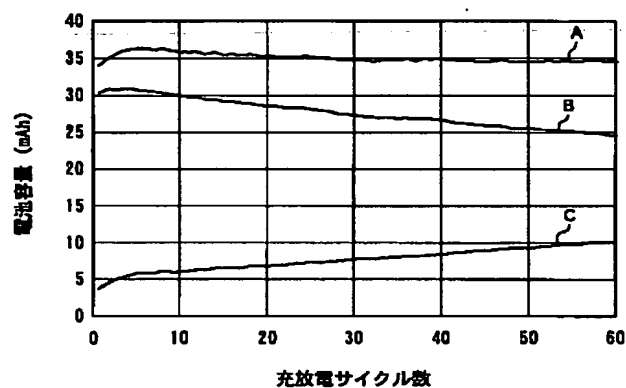
7 ガasket

10 コイン型リチウム二次電池

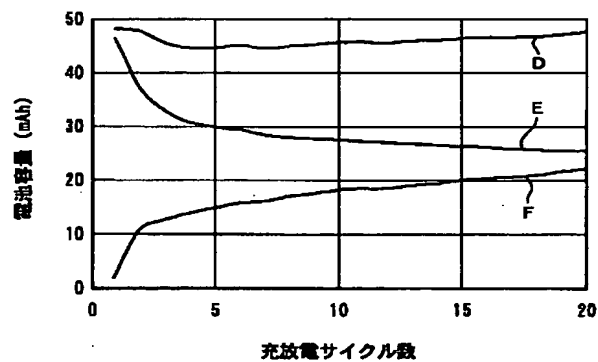
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H017 AA03 AA04 AS02 BB11 DD05
 EE01 EE05 EE06
 5H029 AJ05 AJ12 AK03 AL06 AL12
 AM03 AM04 AM06 AM11 AM16
 BJ03 BJ12 CJ08 CJ24 DJ07
 DJ08 DJ18 EJ01 EJ05
 5H050 AA07 AA15 BA17 BA18 CA07
 CA08 CA09 CB07 CB12 DA03
 DA04 DA09 EA02 EA05 EA12
 FA20 GA10 GA24